

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-164595
 (43)Date of publication of application : 25.06.1996

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
 B32B 9/00
 B65D 65/40
 C08J 7/04
 C08L 63/00
 C08L 67/00

(21)Application number : 06-311740

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.1994

(72)Inventor : SASAKI NOBORU
 HACHIFUSA MOTOKO
 OKAMURA MASANOBU

(54) TRANSPARENT LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a laminated film having high transparency, gas barrier performance, and adhesion by laminating a resin layer of a mixture of a polyester and an epoxy compound and a metal oxide layer with a specified thickness in sequence on one side of a polymer base material.

CONSTITUTION: In a transparent laminated film 1 in which a resin layer 3 of a mixture of polyester and an epoxy compound and a thin film layer 4 of a metal oxide with thickness of 30–300nm are laminated in sequence on one side of a transparent polymer base material 2. A printing method such as offset, gravure, and silk screen printing method and an application method such as a roller coating method are used as a method to form the resin layer 3. The thin film layer 4 is made of a vapor deposition film of a metal oxide such as silicon oxide, aluminum oxide, and tin oxide and has transparency and gas barrier performance to oxygen and water vapor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.08.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-164595

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		9349-4F		
9/00	A	9349-4F		
B 6 5 D 65/40		G		
C 0 8 J 7/04	CFD	P		
C 0 8 L 63/00	N J X			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平6-311740	(71)出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22)出願日	平成6年(1994)12月15日	(72)発明者	佐々木 昇 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内

(72)発明者	八房 素子 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内
(72)発明者	岡村 正信 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内

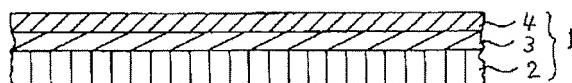
(54)【発明の名称】 透明積層フィルム

(57)【要約】

【目的】内容物透視可能な透明性、気体等を遮断する高いバリア性、高湿下や内容物のアタックにより劣化しない高密着性が求められていた。

【構成】基材2として二軸延伸P E T片面にポリエスチルとエポキシ化合物の比率が70/30の樹脂をコーティングし樹脂層3を形成し、樹脂層の上に真空蒸着装置により酸化珪素を蒸着し金属酸化物層4を蒸着し透明積層フィルム1を作製した。

【効果】透明性とガスバリア性を損なうことなく、更に高湿下や内容物により密着性が劣化しない透明積層フィルムが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明性を有する高分子材料からなる基材の少なくとも片面に、ポリエステルとエポキシ化合物の混合物からなる樹脂層及び厚さ30～300nmの金属酸化物層を順次積層したことを特徴とする透明積層フィルム。

【請求項2】前記金属酸化物層が酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化スズであることを特徴とする請求項1記載の透明積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用の分野】本発明は食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に用いられる包装フィルムに係わり、特に透明性とバリア性、密着性に優れた包装フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、食品、医薬品、精密電子部品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、また無菌状態での取扱いが必要とされる医薬品においては有効成分の変質を抑制し、効能を維持するために、さらに精密電子部品においては金属部分の腐食、絶縁不良を防湿するために、包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要があり、これら気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

【0003】そのため、従来から塩化ビニリデン樹脂をコートしたポリプロピレン（KOP）やポリエチレンテレフタレート（PET）あるいはエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）など一般的にガスバリア性が比較的に高いと言われる高分子樹脂組成物をガスバリア材として包装材料に用いた包装フィルムやA1等の金属からなる金属箔、適当な高分子樹脂組成物（単独では、高いガスバリア性を有していない樹脂であっても）にA1などの金属または金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムを包装材料に用いた包装フィルムが一般的に使用されてきた。

【0004】ところが、上述の高分子樹脂組成のみを用いてなる包装フィルムは、A1などの金属または金属化合物をもちいた箔や蒸着膜を形成した金属蒸着フィルムに比べるとガスバリア性に劣るだけでなく、温度・湿度の影響を受けやすく、その変化によってはさらにガスバリア性が劣化することになる。一方、A1などの金属または金属化合物を用いた箔や蒸着膜を形成した金属蒸着フィルムは、温度・湿度などの影響を受けること少なく、ガスバリア性に優れるが、包装体の内容物を透視して確認することができない、使用後の廃棄の際は不燃物として処理しなければならないとする欠点を有していた。

【0005】そこで、これらの欠点を克服した包装材料として、例えば米国特許第3442686、特公昭63-28017号公報等に記載されているような酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化スズ等の無機酸化物を高分子フィルム上に、真空蒸着法やスパッタリング法等の形成手段により蒸着膜を形成したフィルムが開発されている。これらのフィルムは透明性及び酸素、水蒸気等のガス遮断性を有していることが知られ、金属蒸着フィルムでは得ることのできない透明性、ガスバリア性の両者を有する包装材料として好適とされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記金属酸化物蒸着フィルムは蒸着膜と透明高分子基材とは物理的な結合で結ばれているために結合力が弱く、特に高湿下やボイル、レトルト処理、さらには内容物の種類によって密着強度が極端に劣化することがある。

【0007】すなわち、包装フィルムとして用いられる条件として、内容物自体を透視することが可能なだけの透明性、内容物に対して影響を与える気体等を遮断する高いバリア性、高湿下や内容物のアタックにより劣化しない高い密着性を有するものが求められており、現在のところこれら全てを満たす包装フィルムは見いだされていない。

【0008】そこで本発明は透明性に優れ、かつ高いガスバリア性を有するとともに更に密着性の高い透明積層フィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、請求項1に記載される発明は、透明性を有する高分子材料からなる基材の少なくとも片面に、ポリエステルとエポキシ化合物の混合物からなる樹脂層及び厚さ30～300nmの金属酸化物層を順次積層したことを特徴とする透明積層フィルムである。

【0010】また請求項2に記載される発明は、請求項1記載の発明の基づき金属酸化物層が酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化スズであることを特徴とする透明積層フィルムである。

【0011】

【作用】本発明の透明積層フィルムによれば、透明性を有する高分子材料からなる基材に密着性に優れるポリエステルとエポキシ化合物と混合物からなる樹脂層を介して、透明でガスバリア性に優れる金属酸化物層を形成しているので、透明でガスバリア性に優れるとともに密着強度が高湿度下でも劣化することなく、更にボイル・レトルト処理後の強度劣化も抑えることができる。

【0012】

【実施例】本発明の実施例を図面を用いて詳細に説明する。図1は本発明の透明積層フィルムを説明する断面図である。

【0013】まず、本発明の透明積層フィルム1の構成について図1を参照し説明する。透明積層フィルム1は、基材2の表面にポリエステルとエポキシ化合物からなる樹脂層3、金属酸化物からなる薄膜層4が順次形成されている。

【0014】上述した基材2は透明を有する高分子材料であり、薄膜層の無色透明を生かすために透明なフィルムが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリルニトリルフィルム、ポリイミドフィルム等が用いられ、延伸、未延伸のどちらでも良く、また機械的強度や寸法安定性を有するものが良い。これらをフィルム状に加工して用いられる。とくに二軸方向に任意に延伸されたポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。またこの基材2の表面に、周知の種々の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、紫外線防止剤、可塑剤、滑剤などが使用されていても良く、薄膜との密着性を良くするために、前処理としてコロナ処理、低温プラズマ処理、イオンポンバード処理を施しておいても良く、さらに薬品処理、溶剤処理などを施しても良い。

【0015】基材2の厚さはとくに制限を受けるものではないが、包装材料としての適性、他の層を積層する場合も在ること、樹脂層3及び薄膜層4を形成する場合の加工性を考慮すると、実用的には $3\sim200\mu\text{m}$ の範囲で、用途によって $6\sim30\mu\text{m}$ とすることが好ましいと言える。

【0016】また、量産性を考慮すれば、連続的に薄膜を形成できるように長尺フィルムとすることが望ましい。

【0017】樹脂層3は、基材2と薄膜層4との間の密着性を高めることを目的に設けられるもので、上記目的を達成するためにポリエステルとエポキシ化合物の混合物で形成される必要がある。この樹脂を使用することにより基材と薄膜との間の結合力が物理的なものだけではなく、化学的な結合力も付加されるので両者の間の密着性が高まる。

【0018】上記ポリエステル樹脂は、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メチルフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、コハク酸、マレイシン酸、フマル酸及びこれらの反応性誘導体等の酸原料と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、イソペンチルグリコール等のアルコール原料から周知の方法で製造されたものが用いることができるが、組成等は特にこれらに限定されるものではない。

【0019】またエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシンエステル型エポキシ樹脂、ポリエーテル型エポキシ樹脂、ウレタン変性型エポキシ樹脂、メチル置換型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂等が使用できる。

【0020】両者の混合割合としては、ポリエステル50~95%、エポキシ化合物50~5%の割合であることが好ましい。ポリエステル樹脂が50%より少なくエポキシ化合物が50%より多いとポリエステルのポリオール部分に反応するエポキシ基の割合が過飽和になり好ましくなく、またポリエステル樹脂が95%より多くエポキシ化合物が5%より少ないとポリエステルのポリオール部分に反応するエポキシ基の少くなり硬化不良となり好ましくない。特に好ましい配合比としては、ポリエステル70%に対してエポキシ化合物30%である。

【0021】また、上記混合樹脂に添加剤、例えば硬化促進剤、酸化防止剤、レベリング剤流動調整剤、触媒、架橋反応促進剤、充填剤等を適量添加しても一向に構わない。

【0022】樹脂層3の厚さは、均一にコーティングできれば特に制限されるものではなく、混合樹脂の組成や配合比によって最適条件がとなる。しかし、 $1.0\mu\text{m}$ より厚いと残留溶剤等の問題があるので好ましくない。好ましくは、 $0.1\sim0.5\mu\text{m}$ の間にあることである。樹脂層3の形成方法としては、例えばオフセット印刷法、グラビア印刷法、シルクスクリーン印刷法等の周知の印刷方式や、ロールコート、ナイフエッジコート、グラビアコートなどの周知の塗布方式を用いることができる。

【0023】薄膜層4は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化スズなどの金属酸化物の蒸着膜からなり、透明性を有し、かつ酸素、水蒸気等のガスバリア性を有するものであればよい。ただし本発明の薄膜層4は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化スズなどの金属酸化物に限定されることなく上記条件に適合する材料であれば用いることができる。

【0024】薄膜層4の厚さは、用いられる金属酸化物の種類・構成により最適条件が異なるが、一般的には $30\sim300\text{nm}$ の範囲内であることが望ましく、その値は適宜選択される。ただし膜厚が 30nm 未満であると樹脂層3の全面が膜にならないことや膜厚が十分ではないことがあります、ガスバリア材としての機能を十分に果たすことができない場合がある。また膜厚が 300nm を越える場合は薄膜にフレキシビリティを保持させることができず、成膜後に折り曲げ、引っ張りなどの外的要因により、薄膜に亀裂を生じるおそれがあるためである。好ましくは、 $40\sim150\text{nm}$ の範囲にあることである。

【0025】金属酸化物からなる薄膜層4を樹脂層3上に形成する方法としては種々在り、通常の真空蒸着法により形成することができるが、その他の薄膜形成方法であるスパッタリング法やイオンプレーティング法などを用いることもできる。但し生産性を考慮すれば、現時点では真空蒸着法が最も優れている。真空蒸着法による真空蒸着装置の加熱手段としては電子線加熱方式や抵抗加熱方式とすることが好ましく、薄膜と基材の密着成及び薄膜の緻密性を向上させるために、プラズマアシスト法やイオンビームアシスト法を用いることも可能である。

【0026】さらに、金属酸化物の薄膜層4上に他の層を積層することも可能である。例えば印刷層、ヒートシール層である。印刷層は包装袋などとして実用的に用いるために形成されるものであり、ウレタン系、アクリル系、ニトロセルロース系、ゴム系、塩化ビニル系等の従来から用いられているインキバインダー樹脂に各種顔料、体质顔料及び可塑剤、乾燥剤、安定剤等の添加剤などが添加されてなるインキにより構成される層であり、文字、絵柄等が形成されている。形成方法としては、例えばオフセット印刷法、グラビア印刷法、シルクスクリーン印刷法等の周知の印刷方式や、ロールコート、ナイフエッジコート、グラビアーコート等の周知の塗布方式を用いることができる。厚さは0.1～2.0μmで良い。

【0027】またヒートシール層は、袋状包装体などを形成する際の接着部に利用されるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体及びそれらの金属架橋物等の樹脂が用いられる。厚さは目的に応じて決められるが、一般的には15～200μmの範囲である。形成方法としては、上記樹脂からなるフィルム状のものをドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法により積層する方法、上記樹脂を加熱溶融させカーテン状に押し出し、貼合わせるエキストルーションラミネート法等いずれも公知の方法により積層することができる。

【0028】本発明の透明積層フィルムを具体的な実施例を挙げて更に説明する。

【0029】〈実施例1〉基材2として厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)の片面にポリエステルとエポキシ化合物の比率が70/30の樹脂をグラビアコート法によりコーティングし、厚さ0.1μmの樹脂層3を形成した。さらに、樹脂層の上

に図示しない抵抗加熱方式による真空蒸着装置により、酸化珪素を約40nmの厚さに蒸着し金属酸化物層4を蒸着し透明積層フィルム1を作製した。

【0030】この作製した透明積層フィルム1の水蒸気透過率(g r/m²/day)及び透明性を測定した結果を表1に示す。

【0031】さらにこの透明積層フィルム1を、二液硬化型ウレタン系接着剤を介して厚さ60μmのポリエチレンとドライラミネートし積層体を得た。得られた積層体を四方シール製袋機によって包装袋を作製し、内容物としてパーマ液を充填し40℃-20%RHの雰囲気中に保存した。

【0032】得られた積層体の内容物充填保存前後の水蒸気透過率(g r/m²/day)及びラミネート強度(g r/15mm)を測定し結果を表1に示す。但し、保存後の測定結果は、1ヶ月保存後の値である。

【0033】〈実施例2〉実施例1において樹脂層3の厚さを0.3μmとした以外同様に透明積層フィルム1を作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0034】〈実施例3〉実施例1において混合物の比率を60/40とした以外同様に透明積層フィルム1を作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0035】〈実施例4〉実施例1において混合物の比率を80/20とした以外同様に透明積層フィルム1を作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0036】〈実施例5〉実施例1において薄膜層4として厚さ20nmの酸化アルミニウムを図示しない電子線加熱方式で形成した以外同様に透明積層フィルム1を作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0037】〈実施例6〉実施例1において薄膜層4として厚さ40nmの酸化スズを図示しない電子線加熱方式で形成した以外同様に透明積層フィルム1を作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0038】〈比較例1〉実施例1において混合物の樹脂層を形成しなかった以外は同様に積層フィルムを作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0039】〈比較例2〉実施例5において混合物の樹脂層を形成しなかった以外は同様に積層フィルムを作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0040】〈比較例3〉実施例6において混合物の樹脂層を形成しなかった以外は同様に積層フィルムを作製し、同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	混合樹脂層 混合比率	厚さ(μ)	金属酸化物	透明性	水蒸気透過率			ラミネート強度	
					ラミ前	ラミ後	保存後	ラミ後	保存後
実施例1	7/3	0.1	酸化珪素	○	1.0	0.7	0.8	500	480
実施例2	7/3	0.3	酸化珪素	○	1.2	0.7	0.7	600	550
実施例3	6/4	0.1	酸化珪素	○	1.0	0.6	0.7	540	530
実施例4	8/2	0.1	酸化珪素	○	1.0	0.8	0.9	550	550
実施例5	7/3	0.1	酸化アルミニウム	○	1.5	1.0	1.0	650	600
実施例6	7/3	0.1	酸化スズ	○	2.0	1.2	1.4	420	390
比較例1	-	-	酸化珪素	○	1.1	0.9	1.0	530	80
比較例2	-	-	酸化アルミニウム	○	1.7	1.3	1.4	590	120
比較例3	-	-	酸化スズ	○	2.1	1.5	1.5	480	70

【0042】実施例に対して比較例は上述した包装フィルムとして用いられる条件である内容物自体を透視することが可能なだけの透明性、内容物に対して影響を与える気体等を遮断する高いバリア性、高湿下や内容物のアタックにより劣化しない高い密着性を全て満たすものではなく、本発明の透明積層フィルムは全て満たしている。

【0043】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、透明高分子からなる基材に化学結合により密着性が優れるポリエステルとエポキシ化合物との混合物からなる樹脂層を介して、透明でガスバリア性に優れる金属酸化物層を形成した構成になっているため、金属酸化物薄膜のもつ*

* 透明性とガスバリア性を損なうことなく、更に高湿下や内容物により密着性が劣化することない実用性の高い透明積層フィルムが得られる。

【0044】

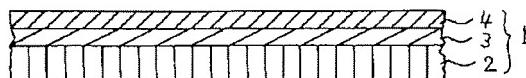
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明積層フィルムを説明する断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|----------|
| 1 | 透明積層フィルム |
| 2 | 基材 |
| 3 | 樹脂層 |
| 4 | 薄膜層 |

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C O 8 L 67/00

識別記号

府内整理番号
L P C

F I

技術表示箇所